

DERWENT-ACC-NO: 1979-89462B

DERWENT-WEEK: 197950

COPYRIGHT 1999 DERWENT INFORMATION LTD

TITLE: Zeolite catalysts for hydrocarbon conversion - calcined  
in two stages to prevent deactivation

INVENTOR: KOUWENHOVE, H W; VANHELDEN, H J A

PATENT-ASSIGNEE: SHELL INT RES MIJ BV[SHEL]

PRIORITY-DATA: 1968NL-0001107 (January 25, 1968) , 1967GB-0059244 (December 29, 1967)

PATENT-FAMILY:

PUB-NO	PUB-DATE	LANGUAGE	PAGES	MAIN-IPC
DE 1816822 B	December 6, 1979	N/A	000	N/A

INT-CL (IPC): B01J029/32, C10G013/10

ABSTRACTED-PUB-NO: DE 1816822B

BASIC-ABSTRACT:

Catalysts with a zeolite carrier, treated with an ion-exchange soln contg NH<sub>4</sub> and Pd and/or Pt ions in ratio of  $\geq 10:1$ , to give a noble metal content of 0.05-5 wt. % are calcined in a controlled flow of O<sub>2</sub> contg. gas at an initial temp of 200-400 degrees C and subsequently at 400-900 degrees C.

Used for conversion of hydrocarbons, eg hydro-cracking polymerisation, alkylation and de-alkylation, reforming and esp isomerisation of lower hydrocarbons in presence of N<sub>2</sub>. deactivation of the catalysts during calcination, due to local overheating and sintering of the metal by the heat of the NH<sub>3</sub> oxidn is prevented.

TITLE-TERMS: ZEOLITE CATALYST HYDROCARBON CONVERT CALCINE TWO STAGE PREVENT  
DEACTIVATE

DERWENT-CLASS: H04 J04

CPI-CODES: H04-F02; J04-E04;

51

BUNDESREPUBLIK DEUTSCHLAND

Int. Cl.:

B 01 j

C 10 g

DEUTSCHES PATENTAMT



52

Deutsche Kl.:

12 g, 11/06

23 b, 1/04

10

11

21

22

43

# Offenlegungsschrift 1816 822

Aktenzeichen: P 18 16 822.4

Anmeldetag: 24. Dezember 1968

Offenlegungstag: 24. Juli 1969

Ausstellungspriorität: —

31

Unionspriorität

32

Datum:

29. Dezember 1967

25. Januar 1968

33

Land:

Großbritannien

Niederlande

34

Aktenzeichen:

59244-67

6801107

34

Bezeichnung:

Verfahren zur Herstellung eines Katalysators

51

Zusatz zu:

—

32

Ausscheidung aus:

—

71

Anmelder:

Shell Internationale Research Maatschappij N.V., Den Haag

Vertreter:

Jung, Dr.; Vossius, Dr.; Coldewey, Dipl.-Ing.; Patentanwälte,  
8000 München

72

Als Erfinder benannt:

Kouwenhoven, Herman Wouter;  
van Helden, Henricus Johannes Antonius; Amsterdam (Niederlande)

Benachrichtigung gemäß Art. 7 § 1 Abs. 2 Nr. 1 d. Ges. v. 4. 9. 1967 (BGBl. I S. 960): —

DT 1816822

ORIGINAL INSPECTED

7. 69 909 830/1348

26/100

DR. ELISABETH JUNG, DR. VOLKER VOSSIUS, DIPL.-ING. GERHARD COLDEWEY

PATENTANWÄLTE

1816822

B. MÜNCHEN 23 · SIEGESSTRASSE 28 · TELEFON 345067 · TELEGRAMM-ADRESSE: INVENT/MÜNCHEN

P 6389

24. Dezember 1968

J/k

Shell Internationale Research Maatschappij N.V.,

Den Haag, Niederlande

---

" Verfahren zur Herstellung eines Katalysators "

---

Priorität : 29. Dezember 1967 Grossbritannien

25. Januar 1968 Niederlande

Anmelde-Nummern : 59 244 /67 68 01 107

---

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung eines Katalysators auf der Basis eines Metallhydrosilicats vom Zeolit-Typ. Insbesondere betrifft die Erfindung ein Verfahren zur Herstellung von Katalysatoren für die Kohlenwasserstoffumwandlung auf der Basis von Zeoliten des Mordenit- oder Faujasit-Typs.

Metallhydrosilicate vom Zeolit-Typ sind an sich wohl bekannt. Sie sind auch schon für die verschiedensten Zwecke verwendet worden. Ein besonders wichtiger Anwendungszweck für derartige Metallhydrosilicate ist als Katalysator für Kohlenwasserstoffumwandlungen. Obwohl schon Zeolite an sich eine katalytische

909830/1348

Aktivität aufweisen, werden sie doch im allgemeinen mit einem oder mehreren hydrierend wirkenden Metallen kombiniert, welche dem fertigen Katalysator die erwünschten Hydrierungs-Dehydrierungs-Eigenschaften verleihen. Insbesondere eignen sich als Katalysatoren oder Katalysatorträger Zeolite vom Typ der Faujasite, insbesondere Zeolit Y, und vom Typ des Mordenits.

Im allgemeinen enthalten Zeolite auch Alkalimetalle und/oder Erdalkalimetalle, welche entweder von Natur aus in dem Zeolitmaterial vorliegen oder während der Herstellung der synthetischen Produkte darin eingelagert werden. Die Anwesenheit solcher Metalle, insbesondere von Alkalimetallen, wie Natrium, ist jedoch für Katalysatoren, welche für Kohlenwasserstoffumwandlungen bestimmt sind, ausserordentlich unerwünscht, da derartige Metalle die Ausbeute an den Umwandlungsprodukten vermindern. Die Anwesenheit von Alkalimetallen verursacht auch ein unerwünschtes Sintern des Katalysatorträgermaterials, wenn es den hohen Reaktionstemperaturen ausgesetzt ist. Aus diesem Grunde wird das Zeolitmaterial, insbesondere für die Katalysatorherstellung, mit einer geeigneten Kationen austauschenden Lösung behandelt, um so den Gehalt an unerwünschtem Alkali- oder Erdalkalimetall herabzusetzen. Im allgemeinen verwendet man für diese Ionenaustauschbehandlung eine wässrige Lösung einer Säure oder einer Ammoniumverbindung, wodurch dann der Zeolit in der sogenannten Wasserstoff-Form oder Ammoniumform gebildet wird.

Nach der Ionenaustauschbehandlung wird das zeolitische Material von anhaftender Austauschlösung durch eine Waschbehandlung be-

909830/1348

BAD ORIGINAL

freit und dann getrocknet und kalziniert, vorzugsweise in einer oxydierenden Atmosphäre, wie Luft. Falls der Katalysator mit einem hydrierend wirkenden Metall kombiniert werden soll, wird der Zeolit in der Wasserstoffform oder Ammoniumform im allgemeinen mit einer Lösung in Berührung gebracht, welche eine geeignete Verbindung des gewünschten Metalles enthält, und erst dann wird die Kalzinierung durchgeführt.

Bisher sind zwar schon zufriedenstellend arbeitende Katalysatoren <sup>die</sup> für / Kohlenwasserstoffumwandlung auf die vorstehend beschriebene Weise hergestellt worden. In manchen Fällen hat sich jedoch gezeigt, dass eine Kalzinierungsbehandlung des mit Ammonium behandelten Zeolits hinsichtlich der Katalysatoraktivität des fertigen Katalysators schädlich wirkt. Diese Katalysatordeaktivierung rührt von einem Sintern des Metalls und/oder von einer Zerstörung der aktiven Stellen des zeolitischen Trägermaterials her.

Erfindungsgemäss gelingt es, diese Mängel, welche insbesondere bei Katalysatoren auftreten, welche mit Ammoniumverbindungen behandelt worden sind, zu beseitigen.

Das erfindungsgemässe Verfahren zur Herstellung eines Katalysators unter Verwendung eines Metallhydrosilicates vom Zeolit-Typ, wobei das Trägermaterial während der Katalysatorherstellung mit Ammoniak und/oder Ammoniumionen behandelt, mit einem oder mehreren hydrierend wirkenden Metallen beladen und kalziniert wird, ist dadurch gekennzeichnet, dass die Kalzinierung in Anwesenheit von Sauerstoff oder eines freien Sauerstoff enthalten-

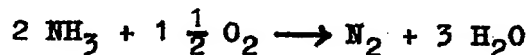
909830/1348

BAD ORIGINAL

den Gases in kontrollierter Weise derart durchgeführt wird, dass der Katalysator unter Regelung des Gasflusses auf eine erste Kalzinierungstemperatur und in einer weiteren Behandlungsstufe auf die Endkalzinierungstemperatur erhitzt wird.

Bei der Katalysatorherstellung kann das Zeolitmaterial in verschiedenen Verfahrensstufen mit Ammoniumionen oder Ammoniak in Berührung gebracht werden. Beispielsweise können Ammoniumionen in der vorstehend beschriebenen Weise dazu dienen, um den Gehalt an Alkalimetall oder Erdalkalimetall im Zeolitmaterial zu verringern. Ausserdem können Ammoniak und/oder Ammoniumionen zusätzlich auch noch vor oder während des Beladens des Zeolitmaterials mit dem Metall zur Anwendung kommen. Es wurde jedoch gefunden, dass in manchen Fällen die Anwesenheit von Ammoniumionen während der Kalzinierungsstufe ohne besondere Vorsichtmassnahmen zu Katalysatoren mit verringerter Aktivität führt.

Mittels der erfindungsgemäss durchgeführten kontrollierten Kalzinierung lässt sich jede Katalysatordesaktivierung vermeiden. Die erfindungsgemässe oxydative Kalzinierung beruht auf der Erkenntnis, dass während der Kalzinierungsbehandlung aus dem Zeolitmaterial Ammoniak freigesetzt wird, welches sofort gemäss der nachstehenden Gleichung zu Stickstoff und Wasser oxydiert wird :



Die hohe Oxydationsgeschwindigkeit beruht auf der katalytischen Aktivität des im Katalysator vorhandenen hydrierend wirkenden

909830/1348

Metalls. Diese Umsetzung ist stark exotherm und die freigesetzte Wärme beträgt 75 kcal/Mol  $\text{NH}_3$ . Die freigesetzte Energie kann örtlich zu einer Überhitzung des zu kalzinierenden Materials führen, wodurch dem Katalysator die vorstehend bereits beschriebenen Schäden zugefügt werden. Bisher wurde jedoch allgemein angenommen, dass die Kalzinierung eines mit Metall beladenen und Ammoniumionen enthaltenden Zeolitmaterials sich nicht wesentlich von der Kalzinierungsbehandlung eines nicht mit Ammoniumionen beladenen Zeolitmaterials unterscheidet.

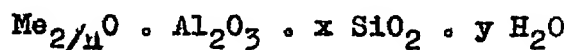
Im Hinblick auf die vorstehend erläuterte exotherme Reaktion ist es jedoch von grosser Bedeutung, dass die Kalzinierungstemperatur ganz scharf kontrolliert wird. Aus diesem Grunde wird das Zeolitmaterial zunächst auf eine erste Kalzinierungstemperatur erhitzt, und zwar vorzugsweise ganz allmählich. Bei dieser ersten Kalzinierungstemperatur handelt es sich um diejenige Temperatur, bei welcher die Zersetzung des Zeolits in der Ammoniumform einsetzt, wobei gasförmiges Ammoniak freigesetzt wird, welches anschliessend - wie vorstehend erläutert - unter dem Einfluss des im Katalysatormaterial vorhandenen hydrierend wirkenden Metalles oxydiert wird. Das Zeolitmaterial wird so lange auf der ersten Kalzinierungstemperatur gehalten, bis praktisch der gesamte Zeolit in der Ammoniumform zersetzt worden ist. Anschliessend wird die Temperatur allmählich auf die zweite oder Endkalzinierungstemperatur erhöht und zwar vorzugsweise wiederum ganz allmählich.

Es wurde bereits vorstehend darauf hingewiesen, dass die erfin-

1816822

- 6 -

erfindungsgemäße kontrollierte oxydative Kalzinierung von besonderer Bedeutung für solche Katalysatoren ist, bei deren Herstellung Ammoniak oder Ammoniumionen für die Behandlung des Zeolitmaterials als verwendet worden sind und/oder von Katalysatoren, bei denen ein derart behandeltes Zeolitmaterial mit hydrierend wirkenden Metallen kombiniert ist. Die Katalysatoren können ein beliebiges Metallhydrosilicat enthalten, beispielsweise Aluminosilicate, durch Boroxyd substituierte Aluminosilicate, Titanosilicate und Zirkonosilicate. Das erfindungsgemäße Verfahren ist jedoch besonders geeignet für die Herstellung von Katalysatoren auf der Basis von Aluminosilicaten und insbesondere auf der Basis von Aluminosilicaten mit einem molaren Kieselsäure-Aluminiumoxyd-Verhältnis von mindestens 3 : 1. Derartige Aluminosilicate, welche eine wohlbekannte Klasse der Zeolite sind, wurden bereits in der technischen Literatur in breitem Umfange beschrieben, ebenfalls in Patentbeschreibungen, und sie können durch die nachstehende allgemeine molare Formel bezüglich ihrer Zusammensetzung wiedergegeben werden :



In dieser Formel bedeutet Me ein Metallion mit einer Wertigkeit n, insbesondere Kalium-, Natrium- oder Calciumionen, x ist eine Zahl im Bereich von 3,0 bis 15,0 und y ist eine Zahl im Bereich von 0 bis 15. Besonders wichtige Vertreter dieser Klasse von Aluminosilicaten sind Zeolit Y mit einem molaren Verhältnis von  $\text{SiO}_2$  :  $\text{Al}_2\text{O}_3$  zwischen 3 : 1 und 6,5 : 1 sowie Mordenit mit einem molaren Verhältnis  $\text{SiO}_2$  :  $\text{Al}_2\text{O}_3$  von etwa

909830/1348

BAD ORIGINAL



Aluminosilicate mit einem molaren Verhältnis  $\text{SiO}_2 : \text{Al}_2\text{O}_3$  von mindestens 3 : 1 sind für die Katalysatorherstellung bevorzugter als solche mit einem entsprechenden Verhältnis von weniger als 3 : 1, weil die Aluminosilicate mit einem höheren molaren Verhältnis von Kieselsäure zu Aluminiumoxyd leicht in die Wasserstoffform und/oder eine entkationisierte Form umgewandelt werden können, ohne dass die Kristallstruktur zusammenbricht.

Die Alumino-boro-silicate sowie die Zircono- und Titanosilicate gehören zu einer relativ neuen Klasse synthetischer Zeolite, welche in den nachstehenden Patentschriften erläutert sind :

USP 3 328 119, USP 3 329 480 und USP 3 329 481.

Auch natürlich vorkommende Zeolite können gelegentlich als Katalysatorträger eingesetzt werden, beispielsweise die folgenden : Faujasit, Offretit, Chabasit, Gmelinit, Analcit, Erionit. Ebenso eignet sich für diesen Zweck der bereits vorstehend erwähnte Mordenit, welcher im Handel auch als synthetisches Material erhältlich ist.

Bei den auf oder in dem Zeolitmaterial vorhandenen hydrierend wirkenden Metallen kann es sich um für diesen Zweck üblicherweise verwendete Metalle mit hydrierend-dehydrierenden Eigenschaften handeln. Bevorzugt sind Metalle der Gruppe VIII des Periodensystems der Elemente, insbesondere Edelmetalle der Platingruppe. Die Durchführung der erfindungsgemässen oxydativen

Kalzinierung ist jedoch besonders vorteilhaft, wenn man edelmetallhaltige Katalysatoren kalzinieren will, weil insbesondere Metalle, wie Palladium und Platin, die Oxydation des Ammoniaks katalysieren, und die bei dieser Reaktion freigesetzte Wärme dazu Anlass gibt, dass die betreffenden Metalle sintern, wodurch die Aktivität des fertigen Katalysators in entsprechender Weise herabgesetzt wird.

Die erfindungsgemässe kontrollierte oxydative Kalzinierung ist von besonderer Bedeutung für die Herstellung von ausgeformten Isomerisierungskatalysatoren auf Mordenitbasis, welche Platin oder Palladium als hydrierend wirkende Metalle enthalten, und bei denen diese Metalle in hohem Dispergierungsgrad vorliegen. Derartige Katalysatoren sind wegen ihrer hohen Aktivität für Kohlenwasserstoffumwandlungsreaktionen besonders begehrt, wobei die Aktivität auf einem Atomverhältnis  $H : Pt$  bzw.  $H : Pd$  von mindestens  $0,5 : 1$  beruht. Infolge dieses hohen Atomverhältnisses wird die Oxydation von Ammoniak in hohem Ausmass katalysiert und infolgedessen ist eine erfindungsgemässe Kontrolle der Kalzinierungsstufe besonders notwendig.

Der Metalldispergierungsgrad eines Platin oder Palladium enthaltenden Katalysators kann durch das Atomverhältnis  $H : Pt$  bzw.  $H : Pd$  ausgedrückt werden, welches durch Wasserstoffchemisorption bestimmt wird. Die höchste Aktivität wird bei Atomverhältnissen  $H : Pt$  bzw.  $H : Pd$  von  $1 : 1$  erzielt, wobei das Edelmetall auf dem Trägermaterial einen maximalen Dispergierungsgrad aufweist. Eine entsprechend niedrigere Dispergierung führt zu Atom-

909830/1348

verhältnissen von H : Pt bzw. H : Pd unterhalb 1 : 1 und die Katalysatoraktivität ist demgemäss niedriger. Ein geringer Dispergierungsgrad des Metalles auf dem Trägermaterial kann auch von dem Sintern des Metalles infolge einer Überhitzung während der Kalzinierungsbehandlung herrühren.

Die Technik der Wasserstoffchemisorption wird in den nachstehenden Literaturstellenerläutert : "J. Catalysis" 1 (1962), Seite 336 und in "J. Catalysis" 10 (1968), Seite 224.

Es ist vorstehend bereits darauf hingewiesen worden, dass die erfindungsgemässe kontrollierte Kalzinierung zu besseren Katalysatoren führt, wenn im Verlauf der Herstellung des Zeolitkatalysators Ammoniak oder Ammoniumionen angewendet worden sind. In der nachstehenden Erläuterung wird jeweils angegeben, in welchen Stufen Ammoniak oder von Ammoniak abgeleitete Salze eingesetzt werden können. Anstelle von Ammoniak können auch Hydrazin, Hydroxylamin oder N-alkylsubstituierte Ammoniakverbindungen verwendet werden, beispielsweise Tetramethyl- oder Tetraäthylammoniumhydroxyd. Unter der Bezeichnung "Ammoniak" werden im Rahmen der Erfindung auch derartige Ammoniakderivate verstanden.

Um einen hohen Dispergierungsgrad des Platins oder Palladiums auf dem Katalysator sicherzustellen, werden die betreffenden Metalle vorzugsweise mittels eines Wettbewerbs-Ionenaustausches auf und/oder in dem Zeolitmaterial niedergeschlagen. Diese Massnahme wird insbesondere dann mit Vorteil angewendet, wenn ausgeformte Zeolitkatalysatoren, beispielsweise Extrudate, Pellets,

24 12 88  
1816822

Tabletten oder dergleichen mit diesen Metallen beladen werden sollen. Bei dem Wettbewerbs-Ionenaustausch steht das Platin oder Palladium in der kationischen Form mit anderen in der Ionenaustauschlösung vorhandenen Ionen hinsichtlich der austauschbaren Plätze auf und/oder in dem Zeolitmaterial im Wettbewerb. Besonders bevorzugt wird das Ammoniumion als Wettbewerbsion eingesetzt.

Die Platin- oder Palladiumkationen können in Form der verschiedensten Salze oder Komplexe angewendet werden. Vorzugsweise werden derartige Kationen in der Form ihrer Aminkomplexe eingesetzt, welche sich von Ammoniak oder N-substituierten Ammoniakverbindungen ableiten, beispielsweise Alkylamine, Alkenylpolyamine und Hydroxylamine. Beispiele für entsprechende geeignete Verbindungen sind die folgenden: Tetraminplatindichlorid ( $\text{Pt}(\text{NH}_3)_4\text{Cl}_2$ ), Hexaminplatintetrachlorid ( $\text{Pt}(\text{NH}_3)_6\text{Cl}_4$ ), Di-(äthylendiamin)-platindichlorid ( $\text{Pt}(\text{NH}_2\text{-C}_2\text{H}_4\text{-NH}_2)_2\text{Cl}_2$ ) und Tetraminpalladiumdichlorid ( $\text{Pd}(\text{NH}_3)_4\text{Cl}_2$ ).

Die Platin- oder Palladiumverbindung soll in solchen Mengen eingesetzt werden, dass der fertige Katalysator 0,05 bis 5,0 Gew.% des Edelmetalls enthält.

Die bei der Ionenaustauschbehandlung eingesetzten Ammoniumionen können sich von Ammoniumsalzen, von Mineralsäuren oder niedrigen organischen Säuren mit bis zu 10 Kohlenstoffatomen im Molekül ableiten. Beispielsweise eignen sich als solche Salze Ammoniumnitrat, Ammoniumsulfat, Ammoniumchlorid, Ammoniumformat, Ammoniumacetat und Ammoniumcitrat. Bevorzugt werden jedoch Salze

909830/1348

24.12.68  
1816822

- 11 -

eingesetzt, welche in dem kalzinierten Katalysator keine Säuregruppe zurücklassen. Das Wettbewerbsion soll in einem grossen Überschuss im Vergleich zum Edelmetall vorliegen, damit letzteres in feinverteilter und homogener Form auf und/oder in dem Zeolitmaterial niedergeschlagen wird. In der Regel beträgt das Ionenverhältnis zwischen dem Wettbewerbsion und dem Edelmetallion mindestens 10 : 1 und vorzugsweise liegt dieses Verhältnis im Bereich von etwa 100 : 1 und darüber. Sehr gute Ergebnisse sind mit Lösungen erzielt worden, welche das Wettbewerbsion in Konzentrationen von mindestens 0,7 molar und vorzugsweise 1 bis 2 molar enthalten.

Um hohe Atomverhältnisse  $H : Pt$  bzw.  $H : Pd$  zu erzielen, hat es sich als sehr vorteilhaft erwiesen, das Zeolitmaterial vor dem Beladen mit dem hydrierend wirkenden Metall zu neutralisieren. Diese Neutralisierungsbehandlung bietet besondere Vorteile, wenn es sich um ausgeformtes Zeolitmaterial, beispielsweise Extrudate, Pellets und Tabletten des Zeolit-Typs Y und des Mordenits handelt. Für eine solche Neutralisierung wird das Zeolitmaterial mit Ammoniak oder einer organischen Stickstoffbase in Berührung gebracht, vorzugsweise zusammen mit Ammoniumionen. Das zu neutralisierende Zeolitmaterial wird dann in Wasser oder einer verdünnten wässrigen Lösung eines Ammoniumsalzes suspendiert und Ammoniak oder eine andere Stickstoffbase werden so oft zu der Suspension zugesetzt, bis sich der pH-Wert derselben nicht länger verändert und konstant bleibt. Vorzugsweise wird das Zeolitmaterial bis zu einem pH-Wert von 7 neutralisiert, obwohl befriedigende Ergebnisse auch erhalten werden, wenn man bei der

909830/1348

BAD ORIGINAL

AMISIRIO DAS

Neutralisation einen pH-Wert im Bereich von 6 - 8 einstellt.

Ammoniak und/oder Ammoniumionen können auch dafür verwendet werden, um durch Ionenaustausch und Behandlung des Zeolitmaterials den Gehalt an Alkalimetall oder Erdalkalimetall desselben zu verringern. Zu diesem Zweck wird das Zeolitmaterial in einer Perkolationsssäule mit einer Ammoniumsalzlösung eluiert, bis in dem Ausfluss keine Alkalimetall- oder Erdalkalimetallionen mehr festgestellt werden können. Das Zeolitmaterial kann auch mehrere Male mit einer frischen Ammoniumsalzlösung erhitzt werden.

Die zuletzt genannte Ausführungsform wird vorzugsweise mit ein oder mehreren Kalzinierungsstufen (Temperatur von 500 °C oder darüber) kombiniert, um einen Zeolit Y mit einem verminderten Alkalimetallgehalt von weniger als 1 Gew.%, berechnet als Alkalimetalloxyd, herzustellen.

Das Ammoniak kann auch aus dem Bindemittel herrühren, welches für die Herstellung von ausgeformten Zeolitteilchen verwendet wird. Für die Katalysatorherstellung werden öfters Tone als Bindemittel verwendet. Sie enthalten oft Metallionen, welche in dem Ton adsorbiert vorliegen und durch andere Ionen ersetzt werden können. Derartige austauschfähige metallionenhaltige Tone enthalten öfters Calcium-, Magnesium-, Kalium- und Natriumionen, d.h. ganz allgemein Alkalimetall- und/oder Erdalkalimetallionen. Gerade derartige Metallionen stören aber die Katalysatoraktivität der ausgeformten Katalysatorteilchen, wenn ein derartiger Ton als Bindemittel angewendet wird. Infolgedessen werden die störenden Ionen des Tons durch nichtstörende Ammoniumionen er-

909830/1348

setzt. Ein Ersatz der austauschbaren Metallionen des Tons kann erfolgen, indem man letzteren mit einer wässrigen Lösung einer Ammoniumverbindung behandelt. Der Einfachheit halber wird ein derart behandelter Ton, welcher frei oder praktisch frei von störenden Metallionen ist, nachstehend als Ton in der Ammoniumform bezeichnet.

Tone, welche nach einer Umwandlung in die Ammoniumform für die Verwendung als Bindemittel geeignet sind, werden nachstehend angegeben : Attapulgit, Sepiolit, Palygorskit, Halloysit, Montmorillonit, Vermiculit, Illit und Chlorit. Tone des Kaolinityps, die Kaoline, sind auch unter anderen Namen bekannt, beispielsweise als plastischer Ton aus Devon und Dorset, als Schamotton, Papierton und Ton für Überzugszwecke. Im Handel erhältliche Tone mit diesen Bezeichnungen sind üblicherweise mit anderen Silicattypen verunreinigt, beispielsweise mit Quarz und Glimmer, doch hat die Anwesenheit gewisser Mengen solcher Verunreinigungen im allgemeinen keinen schädlichen Einfluss auf die Aktivität der geformten Katalysatorteilchen.

Als Bindemittel wird vorzugsweise ein Montmorillonit in der Ammoniumform oder ein Ton des Montmorillonittyps eingesetzt, der mit einer Ammoniumverbindung behandelt worden ist, beispielsweise ein Ammonium-Bentonit.

Derartige Tone in der Ammoniumform können erhalten werden, indem man den Ton ein oder mehrere Male mit einer wässrigen Lösung einer Ammoniumverbindung erhitzt oder indem man ihn unter Verwen-

24 10 55  
1816822

- 14 -

dung einer solchen wässrigen Lösung einer Ionenaustauschbehandlung unterwirft. Eine derartige Behandlung wird vorzugsweise so lange fortgesetzt, bis sich die unerwünschten Metallionen weder in dem Tonprodukt selbst noch in der verwendeten wässrigen Lösung nachweisen lassen.

Prinzipiell kann eine beliebige organische oder anorganische Ammoniumverbindung für die vorstehend beschriebene Ammoniumbehandlung des Tons verwendet werden. Der Einfachheit halber wird jedoch vorzugsweise ein Ammoniumsalz eingesetzt, insbesondere ein Salz, welches sich von einer Mineralsäure ableitet. Geeignete Ammoniumsalze sind : Ammoniumnitrat, Ammoniumsulfat, Ammoniumchlorid, Ammoniumbromid oder Ammoniumphosphat. Vorzugsweise wird jedoch Ammoniumnitrat angewendet. Auch Ammoniumsalze, welche sich von niederen organischen Carbonsäuren ableiten, beispielsweise von Ameisensäure, Essigsäure, Valeriansäure, Oxalsäure, Weinsäure, Zitronensäure, Benzoesäure und dergleichen, sind für diesen Zweck geeignet. Auch können Ammoniumhydroxyd, Hydroxylamin, Hydrazin oder Salze der beiden zuletzt genannten Verbindungen als Ammoniumverbindungen eingesetzt werden. Ferner eignen sich N-substituierte Ammoniumverbindungen, wie N-Mono, N-Di-, N-Tri-, oder N-tetraalkyl oder -alkenylammoniumsalze. Bevorzugt werden dabei N-substituierte Ammoniumverbindungen, bei denen die Alkyl- oder Alkenylgruppen jeweils weniger als 6 Kohlenstoffatome enthalten.

Der während der Behandlung des Tons mit einer Lösung einer Ammoniumverbindung angewendete Druck bzw. die Temperatur können

909830/1348

BAD ORIGINAL



24 12 68  
1816822

- 15 -

innerhalb eines sehr weiten Bereiches variieren. Vorzugsweise wird eine derartige Behandlung jedoch bei praktisch Atmosphärendruck und einer Temperatur im Bereich von 50 - 120 °C durchgeführt. Besonders bevorzugt ist es, die Wärmebehandlung beim Siedepunkt der Behandlungslösung durchzuführen.

Auch die Konzentration der für die Behandlung verwendeten wässrigen Lösung einer Ammoniumverbindung kann innerhalb weiter Bereiche variieren. Im allgemeinen ist die Lösung hinsichtlich der Ammoniumionen 0,1 - 20 normal, obwohl auch stärker konzentrierte Lösungen verwendungsfähig sind. Sehr gute Ergebnisse sind mit einer einmolaren Lösung von Ammoniumnitrat erzielt worden.

Nach der Behandlung mit der Ammoniumverbindung wird der so modifizierte Ton von der Lösung abgetrennt und vorzugsweise so lange mit destilliertem Wasser gewaschen, bis sich im Filtrat keine Anionen mehr nachweisen lassen. Anschliessend wird der modifizierte Ton gewünschtenfalls getrocknet, obwohl das im allgemeinen nicht erforderlich ist, da bei der anschliessenden Verarbeitung des Tons und des Zeolithmaterials doch Wasser oder eine andere Befeuchtungsflüssigkeit zugesetzt werden, um eine verformbare Paste zu erhalten.

Der Ton in der Ammoniumform wird in einer Menge von 5 - 75 Gew.% und vorzugsweise von 10 - 35 Gew.%, bezogen auf die fertigen ausgeformten Katalysatorteilchen, als Bindemittel eingesetzt.

Bevor die Katalysatorteilchen ausgeformt werden, sollen das

909830/1348

LANDRO 340

BAD ORIGINAL

Zeolitmaterial und das Bindemittel aus modifiziertem Ton homogen miteinander vermischt werden. Eine derartige homogene Vermischung kann in verschiedener Weise erfolgen, beispielsweise können die beiden Komponenten als trockene Pulver in einem geeigneten Mischer miteinander vermischt werden und anschliessend kann die Pulvermischung in einem Teigmischer mit Wasser zu einer pastenartigen Aufschlämmung angerührt werden. Man kann aber auch die trockenen Pulver direkt mit Wasser in einem Homogenisator zu einer Aufschlämmung verarbeiten. Die so erhaltene homogen vermischte Aufschlämmung wird anschliessend in an sich bekannter Weise zu Teilchen ausgeformt, beispielsweise durch Granulieren, Herstellung von Tabletten, Überziehen von Tabletten, Extrudieren, Ausgiessen oder Austropfen, Rollen in rotierenden Trommeln und dergleichen. Die ausgeformten Teilchen werden anschliessend getrocknet und dann zwecks Erhöhung der mechanischen Festigkeit kalziniert.

Die ausgeformten Teilchen können irgend eine gewünschte Grösse und Form haben, beispielsweise kann es sich um Perlen, Kugeln, Pillen, Tabletten, Briketts, Granulate und dergleichen handeln. Für die Anwendung als Katalysator haben die Teilchen üblicherweise Granulatform mit einem Durchmesser von mindestens 0,5 mm oder es sind Zylinder von 3 mm Länge.

Während der Kalzinierungsbehandlung werden der Ton und der Zeolit, beide in der Ammoniumform, in die Wasserstoffform umgewandelt und gleichzeitig werden die vorhandenen Metallaminkomplexe zersetzt.

1816822

- 17 -

Die Anwendung eines Tons in der Ammoniumform als Bindemittel ist nicht nur für das beschriebene Zeolitmaterial von Bedeutung, sondern für die Behandlung aller Umwandlungskatalysatoren mit einem niedrigen Natriumgehalt. Bei der Herstellung von Katalysatoren für die Kohlenwasserstoffumwandlung wird üblicherweise eine Kalzinierungsbehandlung durchgeführt. Dadurch bildet sich infolge der Anwesenheit eines Tons in der Ammoniumform freies Ammoniak, und daher wird die erfindungsgemäße kontrollierte oxydative Kalzinierung auch für die Behandlung aller Umwandlungskatalysatoren empfohlen, welche einen Ton in der Ammoniumform enthalten.

Für die Zwecke der vorliegenden Erfindung wird ein mit Ammoniak und/oder Ammoniumverbindungen behandeltes Zeolitmaterial als  $\text{NH}_4$ -Zeolit bezeichnet. Die Temperatur, bei welcher die Zersetzung eines solchen  $\text{NH}_4$ -Zeolits einsetzt, hängt von der Art des speziell verwendeten Zeolitmaterials ab. Die Zersetzung des  $\text{NH}_4$ -Zeolits Y beginnt beispielsweise bei etwa  $250^\circ\text{C}$ , während ein  $\text{NH}_4$ -Mordenit erst bei etwa  $350^\circ\text{C}$  beginnt, sich zu zersetzen. Im allgemeinen kann man jedoch sagen, dass die erste Kalzinierungstemperatur für die meisten Zeolittypen im Bereich von  $200 - 400^\circ\text{C}$  liegt.

Die Endkalzinierungstemperatur ist für alle Zeolittypen, welche kalziniert werden, mehr oder weniger gleich und liegt im allgemeinen zwischen  $400$  und  $900^\circ\text{C}$ . In dieser Hinsicht muss berücksichtigt werden, dass Metallhydrosilicate vom Zeolittyp oberhalb einer bestimmten Maximaltemperatur im allgemeinen thermisch

909830/1348

BAD ORIGINAL

24.12.88  
1816822

- 18 -

instabil werden oder deaktiviert werden, wobei der Wert der Maximaltemperatur für jeden Zeolittyp verschieden ist.

Beispielsweise wird Mordenit bei Temperaturen oberhalb 650 °C thermisch deaktiviert, während Zeolit Y erst bei Temperaturen oberhalb 850 °C thermisch instabil wird. Platin und Palladium enthaltende Zeolite werden vorzugsweise bei einer Temperatur im Bereich von 475 - 650 °C der Schlusskalzinierung unterworfen. Kalzinierungstemperaturen von etwa 500 - 600 °C sind dabei besonders bevorzugt.

Die erste Kalzinierungstemperatur lässt sich durch den Fachmann leicht mittels einer Apparatur für die thermische Differentialanalyse oder eine thermogravimetrische Wage bestimmen. Die Zeit, während welcher das Zeolitmaterial auf dieser ersten Kalzinierungstemperatur gehalten werden soll, hängt von mehreren Faktoren ab, beispielsweise der Grösse der zu kalzinierenden Zeolitmenge, davon, ob das Material während der Kalzinierung in dünner Schicht ausgebreitet ist oder nicht, sowie davon, ob praktisch das gesamte Zeolitmaterial in die Ammoniumform umgewandelt worden ist. Die Behandlungsdauer lässt sich leicht experimentell bestimmen. Im allgemeinen wird das Zeolitmaterial mindestens 15 Minuten auf der ersten Kalzinierungstemperatur gehalten.

Aus den vorstehenden Erläuterungen wird ersichtlich, dass es von grosser Bedeutung ist, das mit Metall beladene Zeolitmaterial dicht auf der ersten Kalzinierungstemperatur zu halten. Während der Kalzinierungsbehandlung wird daher die Temperatur der Probe vorzugsweise kontinuierlich aufgezeichnet und sobald

909830/1348

BAD ORIGINAL

24.12.68

1816822

- 19 -

die Temperatur des Zeolitmaterials rasch ansteigt, kühlt man durch Vergrössern des Gaszuflusses über das Zeolitmaterial. Eine solche Massnahme kann durchgeführt werden, indem man entweder die Zufuhr an Sauerstoff oder freien Sauerstoff enthaltendem Gas konstant hält, oder indem man diesen Zufluss verringert und gleichzeitig einen Strom Inertgas einspeist. Als Inertgas wird vorzugsweise Stickstoff verwendet. Man kann aber eine solche Kühlung auch erreichen, indem man die Zufuhr an Sauerstoff oder freien Sauerstoff enthaltendem Gas erhöht. Die beiden zuerst erläuterten Massnahmen führen sowohl zu einer Kühlung des Zeolitmaterials als auch zu einer Verringerung des Sauerstoffgehalts in dem Behandlungsgas. Die zuletzt genannte Massnahme führt gleichfalls zu einem Abkühlen des zu kalzinierenden Materials, obwohl die Sauerstoffmenge zunächst erhöht wird. Durch eine Regulierung des Gasstromes über dem Zeolitmaterial während der ersten Kalzinierungsstufe lässt sich in der beschriebenen Weise die Temperatur des Materials gut einregulieren.

Während des vorzugsweise allmählich durchgeführten Erhitzens des Zeolitmaterials auf die erste Kalzinierungstemperatur kann Luft als sauerstoffhaltiges Gas verwendet werden. Zu Beginn kann der Sauerstoffgehalt des sauerstoffhaltigen Gases 20 Vol.% oder noch mehr betragen. Sobald die erste Kalzinierungstemperatur erreicht wird, verringert man die Sauerstoffzufuhr je Zeiteinheit, notwendigenfalls die gesamte Sauerstoffzufuhr, und speist gleichzeitig Inertgas ein oder der Gaszustrom wird insgesamt erhöht. Diese Gasströme werden in der erforderlichen Weise

909830/1348

AMERIGO C. S.

SAD ORIGINAL

se einreguliert, und zwar in Abhängigkeit von der bei der ersten Kalzinierungstemperatur freigesetzten Wärme. Wenn man Platin oder Palladium enthaltende Zeolite kalziniert, ist es jedoch wesentlich, den Sauerstoffgehalt so hoch wie möglich zu halten, um hochaktive Katalysatoren zu bekommen. Auf alle Fälle soll jedoch <sup>eine</sup> oxydativ wirkende Atmosphäre aufrechterhalten bleiben. Sobald die Temperatur auf die Endkalzinierungstemperatur gesteigert wird, vorzugsweise wiederum allmählich, ist der Sauerstoffgehalt des Gases nicht mehr kritisch. Die Kalzinierung in der Endstufe kann in der üblichen Weise in einem Strom aus Luft oder Sauerstoff durchgeführt werden.

Die kontrollierte Kalzinierung gemäss der Erfindung wird vorzugsweise derart ausgeführt, dass ein Temperaturanstieg des Zeolitmaterials während der Kalzinierungsstufe über die Temperatur der Endkalzinierungsstufe <sup>hinaus</sup> praktisch verhindert wird. Vorzugsweise wird die kontrollierte Kalzinierung derart durchgeführt, dass die Materialtemperatur während der ersten Kalzinierungsstufe praktisch konstant ist. Das bedeutet jedoch, dass die von den zuströmenden Gasen mitgeführte Wärmemenge praktisch der erzeugten Wärme entsprechen soll.

Für die Strömungsgeschwindigkeiten des Gases können keine speziellen Werte genannt werden, da sie von vielen Faktoren abhängen, beispielsweise der Menge des zu kalzinierenden Materials, davon, ob dieses Material in dünner Schicht ausgebreitet ist oder nicht, vom angewendeten Ofentyp, von dem Konstruktionsmaterial des Ofens und dergleichen. Es ist jedoch für den Fachmann

909830/1348

nicht schwierig, den Gasstrom in entsprechender Weise einzu-  
regulieren.

Die Erfindung wird anhand der Zeichnungen näher erläutert.  
Auf der Abszisse ist jeweils die Temperatur in °C angegeben.  
In den Figuren sind Aufzeichnungen der freigesetzten Wärme wie-  
dergegeben, welche mittels thermogravimetrischer Analyse und  
thermischer Differentialanalyse an Mikroproben von mit Ammonium-  
verbindungen behandeltem Zeolitmaterial erhalten worden sind.  
Diese Aufzeichnungen zeigen ganz klar das Auftreten einer exo-  
thermen Reaktion, wobei das durch die Reaktion erzeugte Maximum  
der Kurve die erste Kalzinierungstemperatur des erfindungsgemäs-  
sen Verfahrens bestimmt.

Fig. 1 zeigt ein Blockdiagramm, welches mittels einer thermo-  
gravimetrischen Wage beim Erhitzen von  $\text{NH}_4$ -Mordenit an Luft  
erhalten wird. Es sind die Gewichtsverluste aufgetragen, welche  
bei jeder Temperaturstufe von 40 °C auftreten. Die Zersetzung  
des  $\text{NH}_4$ -Zeolits setzt langsam unterhalb 600 °C ein.

Fig. 2 zeigt ein Blockdiagramm, welches beim Erhitzen eines mit  
Platin-  
einer ammoniakalischen/Chloridlösung imprägnierten Mordenits  
in Luft mittels einer thermogravimetrischen Wage erhalten wird.  
Die Zersetzung des platinhaltigen  $\text{NH}_4$ -Zeolits erfolgt zwischen  
360 und 520 °C.

Fig. 3 zeigt die Aufzeichnung der Reaktionswärme, welche beim  
Erhitzen eines mit einer ammoniakalischen Lösung von Platin-  
chlorid imprägnierten  $\text{NH}_4$ -Mordenits an Luft erhalten wird. Für  
909830/1348

die Aufzeichnung ist eine Vorrichtung zur Differentialthermoanalyse verwendet worden (Bezugsverbindung:  $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ ). Das exotherme Maximum liegt bei  $360^\circ\text{C}$  und die erste Kalzinierungstemperatur wird vorzugsweise etwas unterhalb dieses Maximums gewählt.

Fig. 4 zeigt die Aufzeichnung einer Differentialthermoanalyse des gleichen Materials wie Fig. 3, aber unter Verwendung von  $\text{NH}_4$ -Mordenit als Bezugskomponente.

Fig. 5 zeigt das Wärmeverhalten eines mit ammoniakalischer Platinchloridlösung imprägnierten  $\text{NH}_4$ -Zeolits Y bei der Differentialthermoanalyse in Luft (Bezugsverbindung:  $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ ).

Die Zersetzung erfolgt im Bereich zwischen  $240$  und  $470^\circ\text{C}$  und es wird ein breiter exothermer Effekt beobachtet, welcher bei etwa  $250^\circ\text{C}$  beginnt und sich bis etwa  $450^\circ\text{C}$  erstreckt.

Fig. 6 zeigt die Aufzeichnung des Wärmeverhaltens des in Fig. 5 analysierten Materials und erläutert das thermische Freisetzen von Ammoniak in einer Stickstoffatmosphäre. Die maximale Menge an Ammoniak wird bei etwa  $300^\circ\text{C}$  freigesetzt. Insgesamt werden etwa 3,96 Gew.% Ammoniak gebildet.

Ein Vergleich von Figur 2 und 6 zeigt, dass beim Kalzinieren eines edelmetallhaltigen  $\text{NH}_4$ -Zeolits Y in Luft die exotherme Oxydation von Ammoniak schwieriger zu kontrollieren ist als im Falle eines entsprechenden metallbeladenen  $\text{NH}_4$ -Mordenits, weil die schnelle thermische Zersetzung des zuerst erwähnten Materials bei wesentlich tieferer Temperatur stattfindet.



Wie sich aus dem vorstehend Gesagten ergibt, sind die Aufzeichnungen an Mikroproben erhalten worden. Für die grosstechnische Durchführung des erfindungsgemässen Verfahrens kann beispielsweise der folgende Arbeitszyklus verwendet werden :

- (a) Erhitzen des mit Ammonium behandelten und mit Edelmetall beladenen Zeolitmaterials innerhalb eines Zeitraumes von wenigstens einer Stunde, vorzugsweise von 3 - 6 Stunden, auf die erste Kalzinierungstemperatur;
- (b) Halten des Zeolitmaterials auf dieser Temperatur während mindestens 15 Minuten, vorzugsweise während mindestens einer Stunde, gleichzeitig Regulieren der Sauerstoffzufuhr während der Verfahrensstufen (a) und (b) ;
- (c) Erhöhen der Temperatur im Verlauf von mindestens einer Stunde, vorzugsweise von 2 - 5 Stunden, auf die Endkalzinierungstemperatur und
- (d) Kalzinieren des Materials bei dieser Endtemperatur während mindestens einer Stunde, vorzugsweise während 2 bis 6 Stunden.

Selbstverständlich kann vor der Endkalzinierungsstufe noch eine zweite oder dritte Kalzinierung eingeschoben werden. Im allgemeinen ist es aber nicht erforderlich, falls man die Lehre der vorliegenden Erfindung strikt befolgt.

Die erfindungsgemäss hergestellten Katalysatoren auf Zeolit-

909830/1348

basis können für die verschiedensten Kohlenwasserstoffumwandlungsverfahren eingesetzt werden; beispielsweise für die hydrierende Spaltung, die Polymerisierung, die Alkylierung und Desalkylierung, für die Reformierung und Isomerisierung. Mit Edelmetall beladene Katalysatoren auf Mordenitbasis sind jedoch besonders geeignet für die Isomerisierung von niedrigen Kohlenwasserstoffen in Anwesenheit von Wasserstoff. Insbesondere kann mit einem solchen Edelmetallkatalysator jeder beliebige aliphatische Kohlenwasserstoff mit mindestens 4 Kohlenstoffatomen im Molekül zu einem entsprechenden, höher verzweigten Kohlenwasserstoff umgewandelt werden. Die betreffenden Katalysatoren sind daher besonders geeignet für die Isomerisierung von Kohlenwasserstoffen mit 5 bis 10 Kohlenstoffatomen sowie von Mischungen solcher Kohlenwasserstoffe. Üblicherweise werden als Ausgangsmaterial nur unterhalb etwa 600 °C siedende Kohlenwasserstoffe oder Kohlenwasserstoffmischungen verwendet. Sehr geeignete Kohlenwasserstoffausgangsmischungen sind die aus Erdöl gewonnenen direktdestillierten Fraktionen, welche Kohlenwasserstoffe mit 4 - 7 Kohlenstoffatomen enthalten.

Falls Wasserstoff mitverwendet wird, um eine Desaktivierung des Katalysators zu verhüten, ist es auch möglich, Kohlenwasserstoffmischungen zu behandeln, welche olefinische Kohlenwasserstoffe enthalten, da bei der Isomerisierung die ungesättigten Verbindungen in die entsprechenden Isoparaffine umgewandelt werden. In entsprechender Weise können auch die Alkyl- und Alkenylgruppen von Alkyl- und Alkenylaromaten isomerisiert und gewünschtenfalls hydriert werden. Ausserdem ist es möglich, naph-

909830/1348

thenische Verbindungen zu isomerisieren.

Eine solche Isomerisierungsbehandlung wird vorzugsweise bei einer Temperatur im Bereich von 200 bis 400 °C und insbesondere von 225 bis 350 °C durchgeführt. Der Wasserstoffpartialdruck kann zwischen 3 und 70 kg/cm<sup>2</sup> variieren und liegt vorzugsweise zwischen 10 und 50 kg/cm<sup>2</sup>. Die Raumgeschwindigkeit kann im Bereich von 0,5 bis 10 Liter Kohlenwasserstoffausgangsmaterial je Liter Katalysator je Stunde variieren und die Gasgeschwindigkeit beträgt im allgemeinen 50 - 500 Normalliter Wasserstoff je kg Ausgangsmaterial.

Mit Edelmetall beladene Aluminosilicatzeolite mit einem molaren Verhältnis SiO<sub>2</sub> : Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> zwischen 3 : 1 und 6,5 : 1 eignen sich besonders gut als Katalysatoren für die hydrierende Spaltung. Mit derartigen Katalysatoren kann jedes beliebige Kohlenwasserstofföl hydrierend gespalten werden. Als Ausgangsmaterial können Kohlenwasserstofföle im Bereich von leichten Benzin bis schweren Destillaten verwendet werden, und sie können durch direkte Destillation oder durch Vakuumdestillation von Rohölen oder durch eine Bearbeitung solcher Öle erhalten werden, wie sie üblicherweise in der Ölindustrie erfolgt. Bei derartigen Verfahren kann es sich um eine thermische, katalytische oder hydrierende Spaltung, um eine Plattformierung, um ein Viskositätsbrechen, ein Entasphaltieren, ein Befreien von Asphaltenen oder beliebige Kombinationen solcher Massnahmen handeln. Derartige Katalysatoren auf der Basis von Aluminosilicaten können auch für die einstufige hydrierende Spaltung von Kohlenwasserstoff-

ölen mit Siedepunkten unterhalb 350 °C eingesetzt werden, beispielsweise von schweren Gasölen, Mitteldestillaten, wie Kerosinen und leichten Gasölen, sowie von Naphthas, wobei Gaskomponenten für Flüssiggas und innerhalb des Benzinsiedebereiches (65 - 180 °C ASTM) siedende Kohlenwasserstoffölfractionen erhalten werden. Weil derartige Katalysatoren ihre Aktivität auch in Gegenwart von Stickstoffverbindungen beibehalten, können sie auch mit Vorteil in einem einstufigen hydrierenden Spaltverfahren verwendet werden, wobei Katalysatorbetten von anderen Katalysatoren für die hydrierende Spaltung von Kohlenwasserstoffölen dienen, welche im wesentlichen oberhalb 350 °C sieden, beispielsweise von schweren geflashten Destillaten und entasphaltierten Rückstandskohlenwasserstoffölen. Zu diesem Zweck werden die betreffenden Schweröle zunächst über einem geeigneten Katalysator zu Ölfractionen hydrierend gespalten, welche praktisch unterhalb 350 °C sieden, beispielsweise in Anwesenheit eines hochfluorierten Wolfram und Nickel enthaltenden Aluminiumoxydkatalysators, oder eines Wolfram und Nickel enthaltenden Kieselsäure-Aluminiumoxydkatalysators mit hohem Aluminiumgehalt (etwa 25 Gew.% Aluminiumoxyd). Diese Ölfractionen werden anschließend ohne weitere Reinigung oder Fraktionierung <sup>der</sup> mittels /erfindungsgemäss hergestellten Katalysatoren auf der Basis von Aluminosilicaten behandelt. Danach wird das hydrierend gespaltene Material fraktioniert und ein oberhalb des Benzinsiedebereiches siedendes Material wird in den Reaktor zurückgeführt. Anstelle eines einzigen Reaktors können selbstverständlich auch zwei oder mehrere in Serie geschaltete Reaktoren verwendet werden.

Die hydrierende Spaltung wird vorzugsweise bei einem Wasserstoffpartialdruck von 30 - 200 kg/cm<sup>2</sup> und einer Temperatur von 250 - 450 °C durchgeführt. Temperatur und Druck können relativ niedrig gewählt werden, und es sind befriedigende Ergebnisse mit Temperaturen zwischen 275 und 390 °C sowie mit Wasserstoffpartialdrucken zwischen 50 und 100 kg/cm<sup>2</sup> erzielt worden.

Die Raumgeschwindigkeit kann im Bereich von 0,2 bis 10 Liter Kohlenwasserstofföl je Liter Katalysator je Stunde liegen und die Gasgeschwindigkeit kann im Bereich von 250 bis 5000 Normal-liter Wasserstoff je kg Ausgangsmaterial gewählt werden.

Die mit Edelmetall beladenen Zeolitkatalysatoren werden in der reduzierten Form für die Isomerisierung und hydrierende Spaltung der Kohlenwasserstoffe angewendet.

#### Beispiel 1

Es wird 1 kg NH<sub>4</sub>-Mordenit hergestellt, indem man zunächst synthetischen pulverförmigen Mordenit mit einer zweimolaren wässrigen Salzsäurelösung behandelt, dann den Mordenit mit entionisiertem Wasser wäscht und mittels einer einmolaren wässrigen Ammoniumnitratlösung einer Ionenaustauschbehandlung unterwirft. Der so erhaltene NH<sub>4</sub>-Mordenit wird dann im Ionenaustausch mit einer ammoniakalischen Platinchloridlösung behandelt, welche 1,44 g Pt/Liter enthält (2,5 Liter Lösung je kg Mordenit, berechnet auf Trockenbasis). Die Aufschlammung wird auf 50 °C erhitzt und mehrere Stunden unter Rühren auf dieser Temperatur gehalten. Anschliessend wird die überstehende Flüssigkeit ab-

dekantiert und das Zeolitmaterial mit einem Liter entionisiertem Wasser pro kg Mordenit gewaschen. Der mit Platin beladene Mordenit wird in einem Röhrenofen, der mit mehreren Thermo-  
elementen ausgestattet ist, in strömender Luft bei 120 °C getrocknet. Nach einer Trockenzeit von 4 Stunden wird die Temperatur auf 350 °C erhöht (Temperatur des Materials) und die Temperatur wird durch Erhöhung des Gasstromes durch den Ofen gehalten, indem man jeweils Stickstoff einleitet, wenn die durch die Thermoelemente aufgezeichnete Temperatur der Probe rasch anzusteigen beginnt. Nachdem man die Temperatur noch eine weitere Stunde auf 350 °C gehalten hat, wird sie innerhalb von 4 Stunden auf 510 °C erhöht und dann 3 Stunden auf diesem Wert gehalten. Der fertige Katalysator zeigt eine hohe Isomerisierungsaktivität bei n-Pentan. Das durch Wasserstoffchemisorption bestimmte Atomverhältnis H : Pt beträgt 0,6.

### Beispiel 2

Unter Verwendung von im Handel erhältlichen Mordenitextrudaten mit einer Teilchengrösse von 1,587 mm wird ein ausgeformter Mordenitkatalysator hergestellt.

1 kg Mordenitextrudate mit einem Natriumgehalt von 7,0 Gew.%  $\text{Na}_2\text{O}$  wird zunächst zusammen mit 10 Litern einer wässrigen zweimolaren Salzsäurelösung auf etwa 100 °C erhitzt. Anschliessend wäscht man mit entionisiertem Wasser und erhitzt noch dreimal jeweils eine Stunde lang auf etwa 100 °C mit einer wässrigen einmolaren Ammoniumnitratlösung, wobei jedesmal eine frische

909830/1348

24.10.88  
1816822

- 29 -

Lösung in einer Menge von 1 Liter Lösung je 100 g Mordenit angewendet wird. Der auf diese Weise mit Ammonium im Ionenaustausch beladene Mordenit wird mit entionisiertem Wasser gewaschen und bei 120 °C getrocknet.

Die getrockneten geformten Katalysatorteilchen werden durch Wettbewerbs-Ionenaustausch mit Platin beladen. Zu diesem Zweck wird 1 kg des getrockneten Mordenits bei Zimmertemperatur in einer zweimolaren Ammoniumnitratlösung suspendiert (0,25 Liter Lösung je 100 g Mordenit). Diese Suspension wird mittels 28 Gew.-%-igem wässrigem Ammoniak bis zu einem pH-Wert von 7 neutralisiert. Durch weiteren Zusatz von Ammoniak wird der pH-Wert der Aufschlammung immer wieder auf diesen Wert eingestellt, bis er mindestens eine Stunde lang konstant bleibt. Anschliessend wird eine wässrige Lösung von  $\text{Pt}(\text{NH}_3)_4\text{Cl}_2$  zu der Aufschlammung zugesetzt ( 23 g Pt/Liter Lösung ). Das Platin wird in einem Überschuss von 30 % im Vergleich zu der theoretisch erforderlichen Menge angewendet, welche einen Platingehalt von 0,4 Gew.% auf dem fertigen Katalysator ergibt. Während des Zusatzes der platinhaltigen Lösung wird die Aufschlammung gut gerührt und man setzt das Rühren noch weitere 8 Stunden fort, während die Temperatur auf 50 °C gehalten wird. Anschliessend wird die überstehende Flüssigkeit abdekantiert und die geformten Katalysatorteilchen werden mit entionisiertem Wasser gewaschen und dann bei 120 °C getrocknet.

Die mit Platin beladenen Mordenitteilchen werden in strömender Luft kalziniert. Der Mordenit wird in einem mit mehreren Ther-

909830/1348

JANUARY 1989

12.58

1816822

- 30 -

thermoelementen ausgestatteten Ofen in dünner Schicht von 4 mm ausgebreitet. Die Temperatur wird langsam bis auf 350 °C erhöht (gemessen im Material) und dann möglichst genau auf diesem Wert gehalten, indem man den Luftstrom jedesmal erhöht, sobald die Thermoelemente einen raschen Anstieg der Materialtemperatur anzeigen. Die Temperatur wird eine Stunde lang auf 350 °C gehalten und dann erhöht man sie innerhalb von 4 Stunden auf 510 °C, wonach sie drei Stunden lang auf diesem Wert gehalten wird. Der fertige Katalysator hat einen Gehalt an  $\text{Na}_2\text{O}$  von 0,15 Gew.%, an Platin von 0,36 Gew.% und er weist ein Atomverhältnis  $\text{H} : \text{Pt}$  von 0,8, bestimmt durch Wasserstoffchemisorption, auf.

### Beispiel 3

Ausgehend von einem pulverförmigen Mordenit, wird ein Katalysator auf Mordenitbasis in Gestalt von geformten Teilchen hergestellt.

350 g eines im Handel erhältlichen Mordenitpulvers mit einer durchschnittlichen Teilchengrösse von 5 Mikron werden eine Stunde lang zusammen mit 3,5 Liter einer zweimolaren wässrigen Salzsäurelösung gekocht. Anschliessend wird das Pulver abfiltriert und mit einem Liter entionisiertem Wasser gewaschen. Dann wird der Mordenit durch Behandeln in einer Perkolierungssäule mit einer wässrigen einmolaren Ammoniumnitratlösung bei Zimmertemperatur in die Ammoniumform umgewandelt. Die Behandlung wird so lange fortgesetzt, bis der Abfluss frei von Natriumionen ist. Der so erhaltene  $\text{NH}_4$ -Mordenit mit einem Natriumgehalt von

909830/1348

JANUARY 1968



24.12.68

1816822

- 31 -

0,04 Gew.%  $\text{Na}_2\text{O}$  wird dann mit entionisiertem Wasser gewaschen und nochmals in entionisiertem Wasser aufgeschlämmt (0,5 Liter Wasser je 100 g Pulver). Zu dieser Aufschlämmung mit einem pH-Wert von etwa 4 werden unter Rühren 26,9 ml einer wässrigen Lösung von  $\text{Pt}(\text{NH}_3)_4\text{Cl}_2$  zugesetzt. Diese Behandlungslösung enthält 29 mg Platin je ml. Man rührt die Aufschlämmung mindestens eine halbe Stunde, filtriert sie dann und trocknet das Mordenitpulver bei  $120^\circ\text{C}$ .

Das Mordenitpulver wird mit 85 g Ammoniumbentonit in einer Kugelmühle vermahlen und dann werden zu dem trockenen Pulvergemisch 525 g Wasser zugesetzt. Man vermahlt weiter, bis eine extrudierbare Paste erhalten wird. Diese Paste wird zu Extrudaten von 3 mm ausgepresst, welche bei  $120^\circ\text{C}$  getrocknet werden. Den Ammoniumbentonit erhält man wie folgt:

Im Handel erhältlichen Bentonit kocht man zweimal je eine Stunde lang in einer wässrigen zweimolaren Ammoniumnitratlösung (ein Liter Lösung je 100 g Bentonit). Der so erhaltene  $\text{NH}_4$ -Bentonit wird dann abfiltriert, mit entionisiertem Wasser gewaschen und bei  $120^\circ\text{C}$  getrocknet.

Die getrockneten Extrudate werden in der in Beispiel 2 erläuterten Weise kalziniert. Der fertige Katalysator enthält 0,4 Gew.% Platin und hat ein atomares H : Pt -Verhältnis von 0,6. Er enthält etwa 20 Gew.% des Bentonitbindemittels.

Die Aktivität des so erhaltenen Katalysators wird in einem Standardversuch mittels der Isomerisierung von n-Pentan unter

909830/1348

BAD ORIGINAL

- 32 -

den folgenden Bedingungen geprüft : Temperatur 250 °C,  
Druck 30 kg/cm<sup>2</sup>, Raumeschwindigkeit 1 g n-Pentan je g Katalysator je Stunde, molares Verhältnis H<sub>2</sub> : n-Pentan 2,5.  
Vor Durchführung des Versuches wird der Katalysator in einer Wasserstoffatmosphäre bei 500 °C reduziert.

Die dabei erhaltenen Ergebnisse sind in der nachstehenden Tabelle zusammengefasst :

Tabelle I

Zusammensetzung des Reaktionsprodukts

	<u>nach 2 Std.</u>	<u>nach 19 Std.</u>
C <sub>5</sub> , Gew.%	2,0	2,2
i-C <sub>5</sub> , "	65,1	62,5
n-C <sub>5</sub> , "	32,9	35,3

Beispiel 4

Dieses Beispiel erläutert den Einfluss der erfindungsgemässen kontrollierten Kalzinierung auf die Isomerisierungsaktivität des Katalysators.

Gemäss Beispiel 2 werden Proben eines nicht kalzinierten, mit Platin beladenen, ausgeformten Mordenitkatalysators hergestellt, der 0,4 Gew. % Platin enthält. Dieser ausgeformte Katalysator

wird nach verschiedenen Methoden kalziniert. In den Versuchen Nr. 1 und 2 wird der ausgeformte Katalysator in üblicher Weise kalziniert, wobei das Zeolitmaterial langsam auf eine Kalzinierungstemperatur von etwa 500 °C erhitzt wird. Bei den Versuchen Nr. 3 und 4 wird zwar eine stufenförmige Kalzinierung durchgeführt, aber bei der ersten Kalzinierungstemperatur von 350 °C erfolgt keine strenge Temperaturkontrolle. Im Versuch Nr. 5 wird der exotherme Wärmeeffekt durch Einspeisung von Stickstoff gemäss Beispiel 1 kontrolliert. Bei den Versuchen 1 - 4 wird ein Muffelofen verwendet, dagegen in Versuch 5 ein Röhrenofen, wie er üblicherweise für die Katalysatorregenerierung dient. Die Wirkung der Kalzinierungsmassnahmen auf das Atomverhältnis H : Pt ergibt sich aus der nachstehenden Tabelle II.

Die derart kalzinierten geformten Katalysatorteilchen werden für die Isomerisierung von n-Hexan verwendet. Hierfür werden die Katalysatoren zunächst sorgfältig mit Wasserstoff in der nachstehenden Weise reduziert :

Vor der Einführung in den Reaktor lässt man die Extrudate sich im Gleichgewicht mit dem Wassergehalt der Luft mit Feuchtigkeit beladen. Anschliessend wird der Katalysator unter Verwendung von 560 Normalliter Wasserstoff je Liter Katalysator je Stunde bei einem absoluten Druck von 30 kg/cm<sup>2</sup> und einer Temperatur zwischen 250 und 350 °C während einer Stunde reduziert.

Anschliessend an diese Reduktion wird die Temperatur auf 240 °C gesenkt, und dann leitet man n-Hexan in den Reaktor bei einer stündlichen Raumgeschwindigkeit von 2 g n-Hexan je g Katalysator

je Stunde und unter Verwendung eines molaren Verhältnisses Wasserstoff : n-Hexan von 2,5. Unter diesen Bedingungen wird die aus der nachstehenden Tabelle ersichtliche n-Hexan-Umwandlung erzielt.

Tabelle II

Ver- such Nr.	Kalziniierungsbehandlung	Atom-Ver- hältnis H : Pt	Umwandlung von n-Hexan Gew. %
1	3 Std. auf 500 °C, 3 Std. bei 500 °C; dicke Materialschicht(250 g)	0,12	29,5
2	feuchte Probe bei 500 °C in den Ofen eingeführt, 3 Std. bei 500 °C (5 g)	0,16	44,0
3	2 Std. auf 350 °C, 2 Std. bei 350 °C, 1 Std. auf 500 °C, 1 Std. bei 500 °C; dicke Materialschicht(250 g)	0,29	49,8
4	2 Std. auf 350 °C, 2 Std. bei 350 °C, 1 Std. auf 500 °C, 1,5 Std. bei 500 °C; dünne Materialschicht(250 g)	0,44	52,2
5	2 Std. auf 350 °C, 1,5 Std. bei 350 °C, 2 Std. auf 500 °C, 5 Std. bei 500 °C; Temperaturanstieg während Kalziniierungsbehandlung bei 350 °C durch Einleiten von Stickstoff unterdrückt (200 g)	0,52	54,3

809830/1348

Die vorstehenden Daten bestätigen, dass die erfindungsgemässe Kalzinierungsbehandlung zu hochaktiven Isomerisierungskatalysatoren führt, wie sich aus dem Atomverhältnis  $H : Pt$  und aus der prozentualen Umwandlung ergibt.

#### Beispiel 5

Dieses Beispiel erläutert den Einfluss der erfindungsgemässen Arbeitsweise auf die Herstellung von mit Edelmetall beladenen Zeolitkatalysatoren, und zwar sowohl hinsichtlich der Metallverteilung als auch der Isomerisierungsaktivität des fertigen Katalysators.

Gemäss Beispiel 2 werden Mordenitextrudate von 3 mm mit einem niedrigem Natriumgehalt hergestellt. Diese werden nach verschiedenen Methoden mit Tetramin-Platin-Verbindungen beladen. Nach einer 3 Stunden lang bei  $500^{\circ}C$  durchgeführten Schlusskalzinierung werden die so erhaltenen Katalysatoren in einem Mikroströmungsreaktor hinsichtlich ihrer Isomerisierungsaktivität geprüft. Die Katalysatoren werden vorher mittels Wasserstoff bei  $250^{\circ}C$  und einem Druck von  $30 \text{ kg/cm}^2$  reduziert.

Als Beschickungsmaterial für die Isomerisierung dient n-Pentan. Die Isomerisierung wird unter folgenden Bedingungen durchgeführt: Temperatur  $250^{\circ}C$ , Druck  $30 \text{ kg/cm}^2$ , molares Verhältnis Wasserstoff : n-Pentan 2,5 : 1, stündliche Raumgeschwindigkeit 1 g n-Pentan je g Katalysator je Stunde. Die dabei erzielten Ergebnisse sind in der nachstehenden Tabelle zusammengefasst.

Tabelle III

Pt-Gehalt des Katalysa- tors, Gew.%	Beladung des aus- geformten Katalysators	Pt-Vertei- lung (visuell)	i-Pentan- gehalt des Reaktions- produkts, Gew.%
0,5	Ionenaustausch mit $\text{Pt}(\text{NH}_3)_4(\text{NO}_3)_2$	inhomogen	44 - 46
0,5	Imprägnierung mit $\text{Pt}(\text{NH}_3)_4\text{Cl}_2$	inhomogen	40 - 41
1,0	Ionenaustausch mit einer Lösung von $\text{Pt}(\text{NH}_3)_4(\text{NO}_3)_2$ , die 1 Mol $\text{NH}_4\text{NO}_3$ je Liter enthält (vergl. Beispiel 2)	fast homogen	55
0,37	Ionenaustausch mit einer Lösung von $\text{Pt}(\text{NH}_3)_4\text{Cl}_2$ , die 2 Mol $\text{NH}_4\text{NO}_3$ je Liter enthält (vergl. Beispiel 2)	homogen	58

Beispiel 6

Dieses Beispiel erläutert den Einfluss einer zu hohen Schluß-  
kalkzinierungstemperatur auf die Platindispersierung und die Ak-  
tivität des fertigen Katalysators.

909830/1348

BAD ORIGINAL

Gemäss Beispiel 3 wird Mordenitpulver mit einer wässrigen Salzsäurelösung und einer wässrigen Ammoniumnitratlösung vorbehandelt, wodurch der Natriumgehalt auf 0,04 Gew.%  $\text{Na}_2\text{O}$  herabgesetzt wird. Das so modifizierte Mordenitpulver wird mit 0,36 Gew.% Platin gemäss der Methode des Wettbewerbs-Ionenaustausches nach Beispiel 2 beladen. Das Material wird dann einer kontrollierten Kalzinierung bei einer ersten Kalzinierungstemperatur von 350 °C und einer Schlusskalzinierung bei einer Temperatur von 510 °C unterworfen. Der so erhaltene Katalysator hat ein atomares H : Pt -Verhältnis von 0,94. Ein Teil des Katalysators wird sorgfältig bei 250 °C und einem Druck von 30 kg/cm<sup>2</sup> mit Wasserstoff reduziert. Nach der Reduktionsbehandlung wird n-Pentan bei der gleichen Temperatur und dem gleichen Druck eingespeist und isomerisiert, wobei eine stündliche Raumgeschwindigkeit von 1 g n-Pentan je g Katalysator je Stunde angewendet wird. Das molare Verhältnis von Wasserstoff zu Ausgangsmaterial beträgt 2,5. Es werden dabei 68 % in Isopentan umgewandelt.

Ein anderer Teil des kalzinierten Katalysators wird nochmals kalziniert und zwar 3 Stunden lang bei 650 °C. Das Atomverhältnis H : Pt des nochmals kalzinierten Katalysators beträgt 0,08. Der Katalysator wird in der reduzierten Form für die Isomerisierung unter den vorstehend genannten Bedingungen eingesetzt und die Umwandlung von n-Pentan zu Isopentan beträgt dabei nur 40 %.

#### Beispiel 7

Ausgehend von einem im Handel erhältlichen pulverförmigen

909830/1348

Zeolit Y, wird ein Katalysator auf der Basis von Faujasit in Form von Teilchen hergestellt.

Durch Behandlung eines im Handel erhältlichen pulverförmigen Zeolits Y, welche darin besteht, dass man das Pulver mehrfach mit frischer zweimolarer Ammoniumnitratlösung erhitzt, das Pulver anschliessend kalziniert (Temperatur  $550^{\circ}\text{C}$ ) und das kalziierte Material mit einer frischen einmolaren Ammoniumnitratlösung nochmals erhitzt, werden 0,76 kg eines entkationisierten Zeolits Y von niedrigem Alkalimetallgehalt erhalten (0,3 Gew.%  $\text{Na}_2\text{O}$ , Wassergehalt etwa 21,0 Gew.%). Der Katalysator wird in 1,5 Liter einer 2-molaren Ammoniumnitratlösung aufgeschlämmt. Der pH-Wert der Lösung wird durch Zusatz von konzentriertem 28 Gew.-%-igem Ammoniak auf etwa 7 eingestellt, und es wird weitere Ammoniaklösung zugesetzt, bis der pH-Wert eine Stunde lang konstant auf diesem Wert bleibt. Zu dieser Aufschlämmung werden dann 130 ml einer  $\text{Pd}(\text{NH}_3)_4(\text{NO}_3)_2$  enthaltenden Lösung zugesetzt, welche 30 mg Palladium je ml enthält. Das Zusetzen der Lösung erfolgt unter Rühren. Man rührt weitere 16 Stunden lang bei einer Temperatur von  $50^{\circ}\text{C}$ , filtert dann das feste Material ab, wäscht mit entionisiertem Wasser und trocknet bei  $120^{\circ}\text{C}$ .

Der mit Palladium beladene Zeolit Y wird in einer Kugelmühle 30 Minuten lang mit 985 g Ammoniumbentonit (Wassergehalt etwa 8,6 Gew.%) vermischt. Der Bentonit in der Ammoniumform ist gemäss der Arbeitsweise von Beispiel 3 erhalten worden.

Anschliessend setzt man 1,6 Liter entionisiertes Wasser hinzu und erhält durch weiteres Vermahlen eine auspressbare Paste.

909830/1348



24.10.68  
1816822

- 39 -

Diese Paste wird zu Teilchen von 3 mm ausgepresst, welche bei 120 °C getrocknet werden.

Die ausgepressten Teilchen werden bei einer ersten Kalzinierungstemperatur von 250 °C unter Kontrolle der Temperatur des Behandlungsgutes kalziniert und schliesslich 3 Stunden lang bei 500 °C behandelt. Der fertige Katalysator hat einen Na<sub>2</sub>O-Gehalt von 0,2 Gew.% und einen Palladiumgehalt von 0,2 Gew.%. Er enthält etwa 56,4 Gew.% des Bentonit-Bindemittels.

Patentansprüche :

909830/1348

REPRODUCED FROM

BAD ORIGINAL

Patentansprüche

1. Verfahren zur Herstellung eines Katalysators unter Verwendung eines Metallhydrosilicats vom Zeolit-Typ, wobei das Trägermaterial während der Katalysatorherstellung mit Ammoniak und/oder Ammoniumionen behandelt, mit einem oder mehreren hydrierend wirkenden Metallen beladen und kalziniert wird, dadurch gekennzeichnet, dass die Kalzinierung in Anwesenheit von Sauerstoff oder eines freien Sauerstoff enthaltenden Gases in kontrollierter Weise derart durchgeführt wird, dass der Katalysator unter Regulierung des Gasflusses auf eine erste Kalzinierungstemperatur und in einer weiteren Behandlungsstufe auf die Endkalzinierungstemperatur erhitzt wird.
2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass die erste Kalzinierungstemperatur im Bereich von 200 - 400 °C liegt.
3. Verfahren nach Anspruch 1 und 2, dadurch gekennzeichnet, dass die Endkalzinierungstemperatur im Bereich von 400 - 900 °C, vorzugsweise im Bereich von 500 - 600 °C liegt.
4. Verfahren nach Anspruch 1 - 3, dadurch gekennzeichnet, dass der Gasfluss erhöht wird, sobald die Temperatur des Zeolitmaterials scharf ansteigt.

5. Verfahren nach Anspruch 4, dadurch gekennzeichnet, dass die Zufuhr des Sauerstoffes oder des freien Sauerstoff enthaltenden Gases entweder konstant gehalten oder verringert wird, und dass gleichzeitig ein Strom eines Inertgases, vorzugsweise Stickstoff, eingespeist wird.
6. Verfahren nach Anspruch 4, dadurch gekennzeichnet, dass die Raumgeschwindigkeit des Sauerstoffes und des freien Sauerstoff enthaltenden Gases erhöht wird.
7. Verfahren nach Anspruch 1 - 6, dadurch gekennzeichnet, dass als freien Sauerstoff enthaltendes Gas Luft verwendet wird.
8. Verfahren nach Anspruch 1 - 7, dadurch gekennzeichnet, dass ein Temperaturanstieg des Zeolitmaterials während der ersten Kalzinierungsstufe auf eine Temperatur oberhalb der Endkalzinierungstemperatur verhindert wird.
9. Verfahren nach Anspruch 8, dadurch gekennzeichnet, dass die Temperatur des Zeolitmaterials praktisch konstant gehalten wird.
10. Verfahren nach Anspruch 1 - 9, dadurch gekennzeichnet, dass als Metallhydrosilicat ein Aluminosilicat vom Zeolit-Typ, vorzugsweise ein Aluminosilicat mit einem molaren Verhältnis von Kieselsäure zu Aluminiumoxyd von mindestens 3 : 1, insbesondere Mordenit, eingesetzt wird.

11. Verfahren nach Anspruch 1 - 10, dadurch gekennzeichnet, dass als hydrierend wirkendes Metall ein Vertreter der Platingruppe, vorzugsweise Platin oder Palladium, verwendet wird.
12. Verfahren nach Anspruch 11, dadurch gekennzeichnet, dass das Platin oder Palladium mittels einer Wettbewerbs-Ionenaustauschbehandlung auf und/oder in dem Zeolitmaterial niedergeschlagen wird, wobei vorzugsweise Ammoniumionen als im Wettbewerb stehende Ionen dienen.
13. Verfahren nach Anspruch 1 - 12, dadurch gekennzeichnet, dass das Zeolitmaterial vor dem Beladen mit dem hydrierend wirkenden Metall mittels Ammoniak neutralisiert wird.
14. Verfahren nach Anspruch 13, dadurch gekennzeichnet, dass das Zeolitmaterial für die Neutralisierung in Wasser oder einer wässrigen Lösung eines Ammoniumsalzes suspendiert und dass so lange Ammoniak zu dieser Suspension zugesetzt wird, bis sich der pH-Wert derselben nicht länger ändert und konstant bei einem Wert von etwa 7 bleibt.
15. Verfahren nach Anspruch 1 - 14, dadurch gekennzeichnet, dass der Gehalt des Zeolitmaterials an Alkalimetall oder Erdalkalimetall durch Behandlung mit Ammoniak und/oder Ammoniumionen verringert wird.
16. Verfahren nach Anspruch 1 - 15, dadurch gekennzeichnet, dass das Zeolitmaterial in Form von einzelnen Teilchen vorliegt.

909830/1348

17. Verfahren nach Anspruch 1 - 16, dadurch gekennzeichnet, dass die Verformung des Zeolitmaterials zu Teilchen unter Verwendung eines Ton-Bindemittels erfolgt, dessen austauschbare Metallionen vorher durch Ammoniumionen ersetzt worden sind, vorzugsweise mittels einer Behandlung mit einer wässrigen Lösung einer Ammoniumverbindung.
18. Verfahren nach Anspruch 17, dadurch gekennzeichnet, dass das Bindemittel vorzugsweise ein  $\text{NH}_4$ -Bentonit ist und in einer Menge von 5 - 75 Gew.%, bezogen auf die fertigen geformten Teilchen, verwendet wird.
19. Verwendung eines nach Anspruch 1 - 18 hergestellten Katalysators für die Umwandlung von Kohlenwasserstoffen.
20. Ausführungsform nach Anspruch 19, dadurch gekennzeichnet, dass ein mit einem Edelmetall beladener Katalysator auf Mordenit-Basis zur Isomerisierung von aliphatischen Kohlenwasserstoffen mit mindestens 4 Kohlenstoffatomen im Molekül bei Temperaturen im Bereich von 200 - 400 °C, Wasserstoffpartialdrücken im Bereich von 3 - 70 kg/cm<sup>2</sup> und Raumgeschwindigkeiten im Bereich von 0,5 bis 10 Liter Kohlenwasserstoffausgangsmaterial je Liter Katalysator je Stunde sowie einer Gaszufuhr von 50 - 500 Normalliter Wasserstoff je kg Beschickungsmaterial verwendet wird.
21. Ausführungsform nach Anspruch 19, dadurch gekennzeichnet, dass ein mit einem Edelmetall beladener Aluminosilicat-

909830/1348

- 44 -

Zeolit mit einem molaren  $\text{SiO}_2 : \text{Al}_2\text{O}_3$  -Verhältnis zwischen 3 : 1 und 6,5 : 1 zum hydrierenden Spalten eines Kohlenwasserstofföls bei einer Temperatur im Bereich von 250 - 450 °C, einem Wasserstoffpartialdruck von 30 - 200 kg/cm<sup>2</sup>, einer Raumgeschwindigkeit von 0,2 - 10 Liter Kohlenwasserstofföl je Liter Katalysator je Stunde und einer Gaszufuhr von 250 - 5000 Normalliter Wasserstoff je kg Beschickungsmaterial verwendet wird.

-45-

Leerseite

51

1816822

12g 11-06 18 16 822 O.T: 24.7.1969

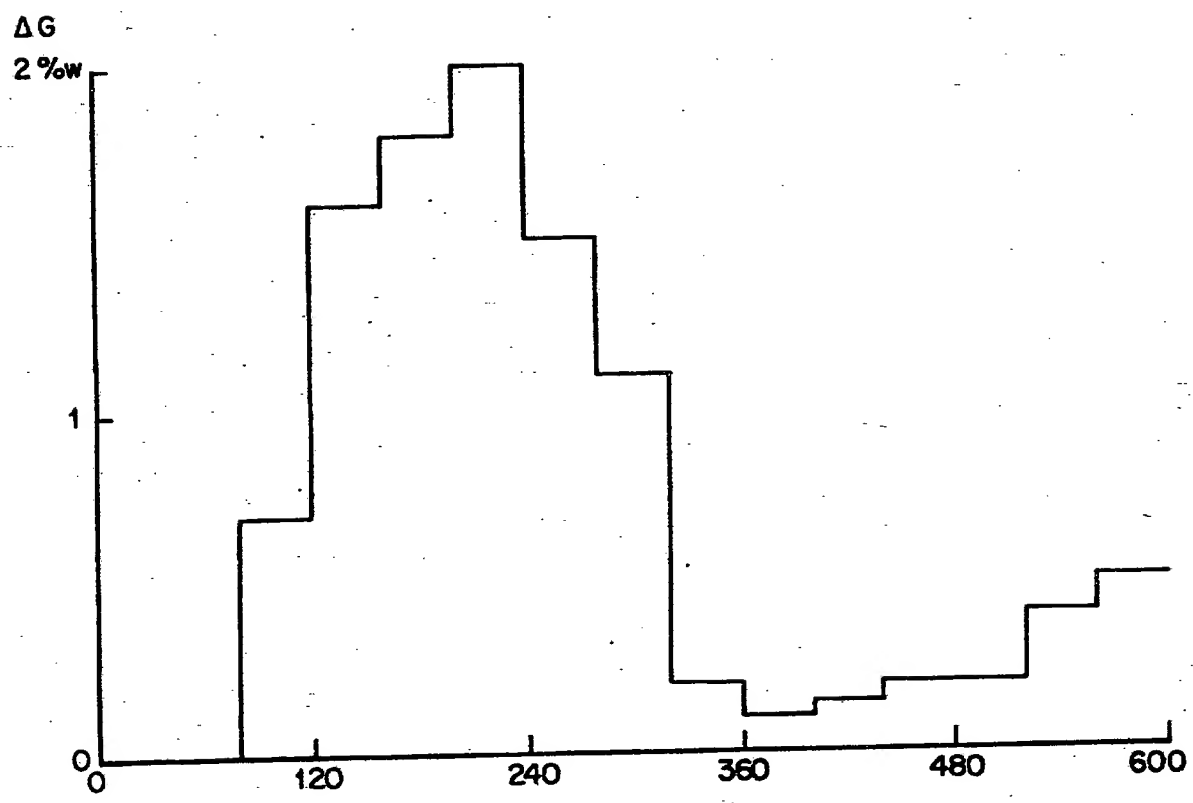


FIG. 1

909830/1348



46

1816822

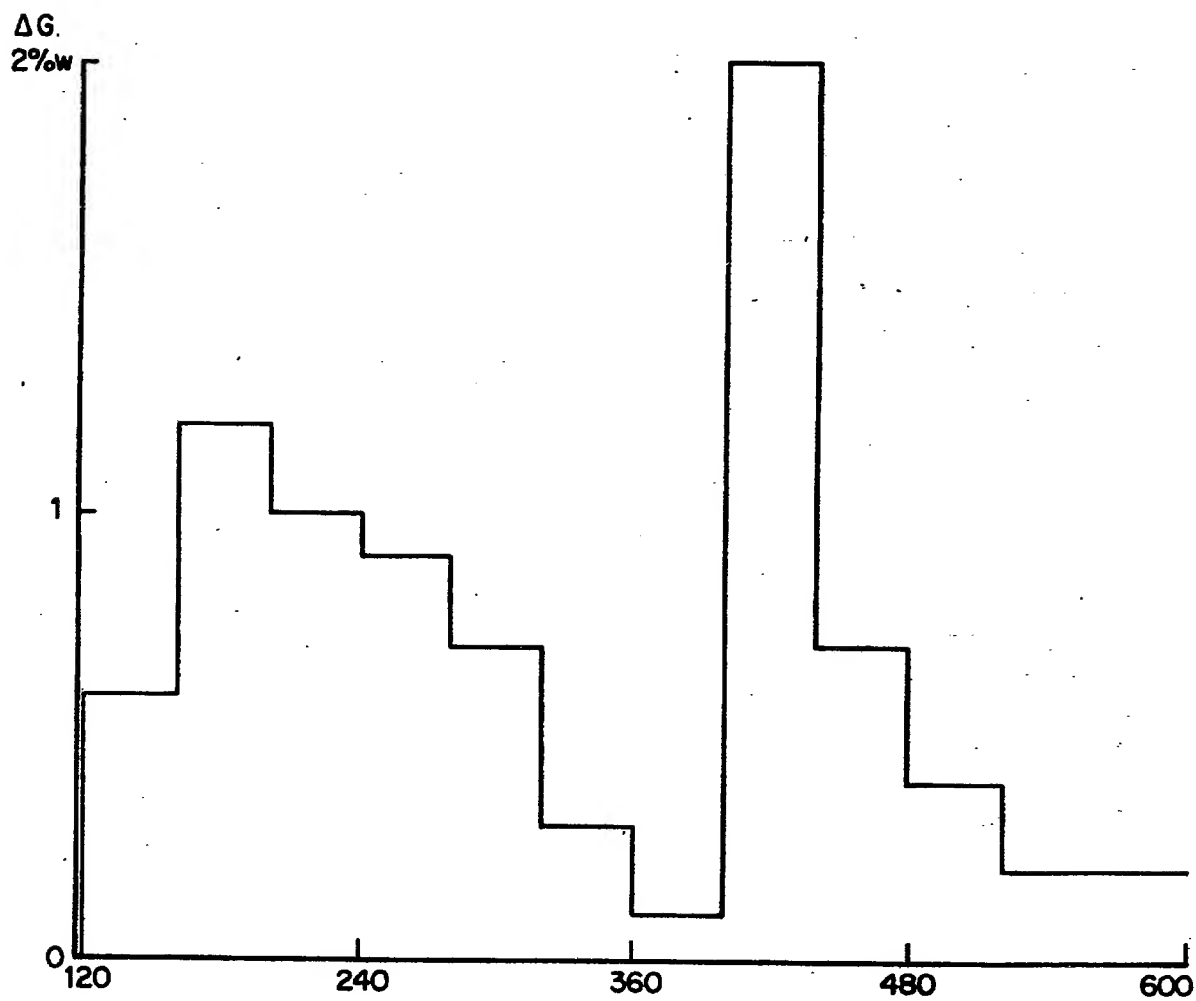


FIG.2

909830/1348

2-100

47

1816822

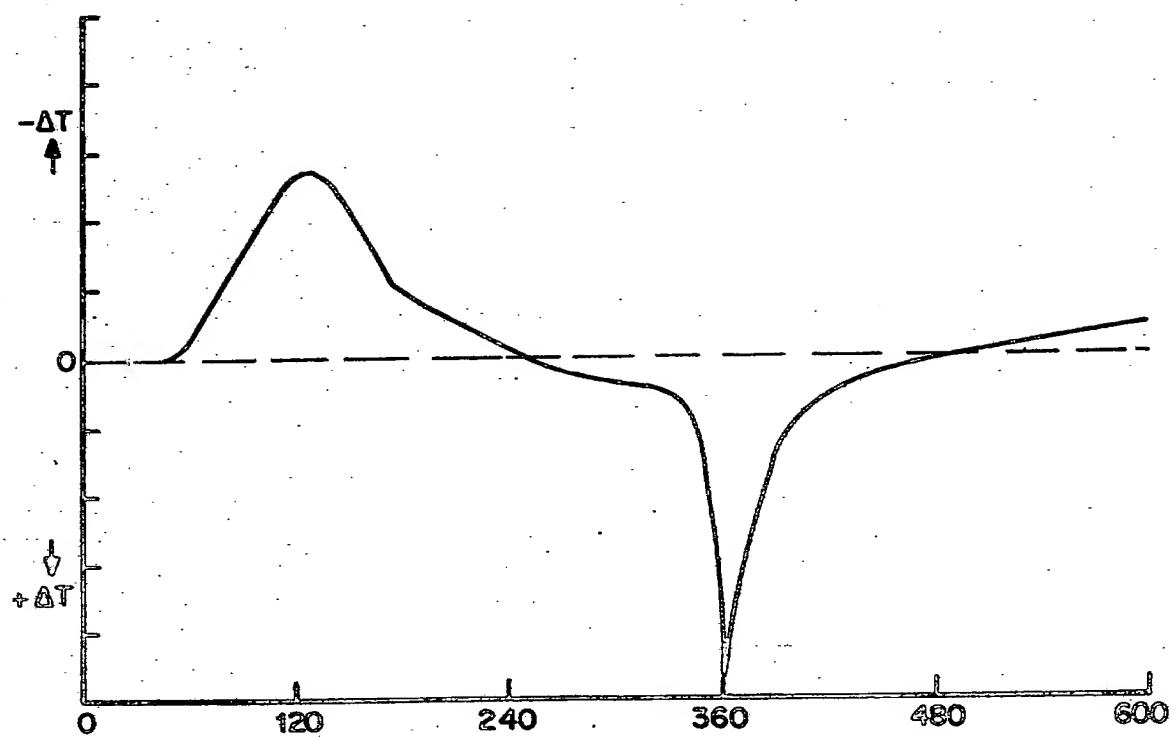


FIG. 3

909830/1348

48

1816822

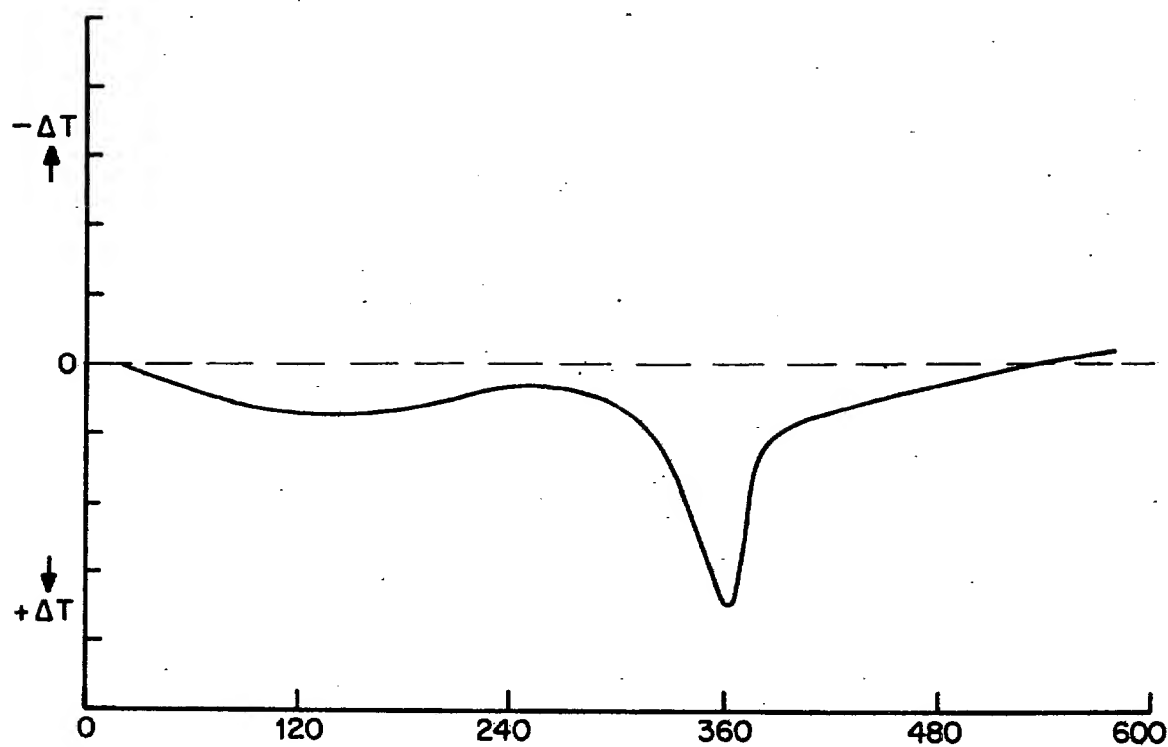


FIG. 4

909830/1348

49

1816822

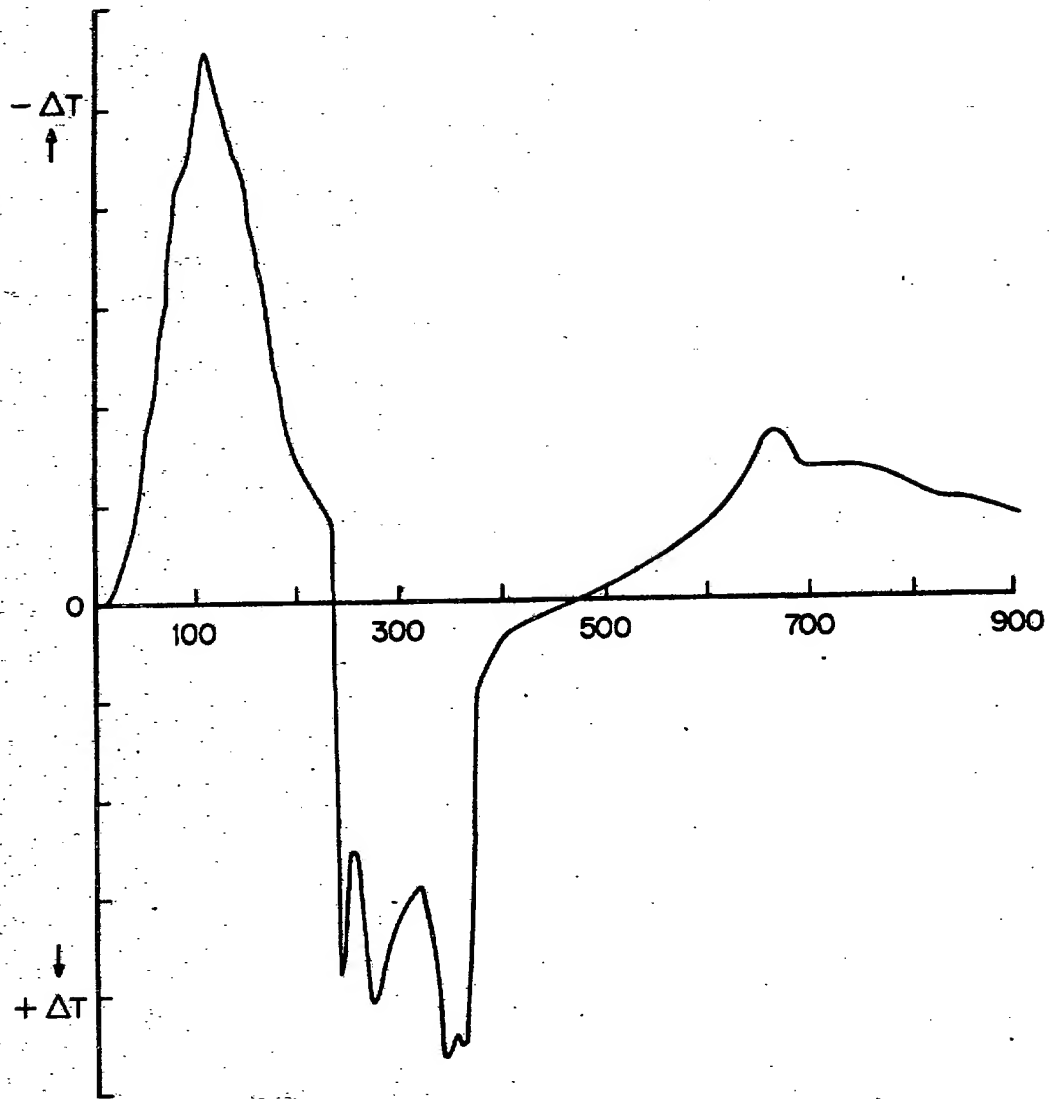


FIG. 5

909830/1348

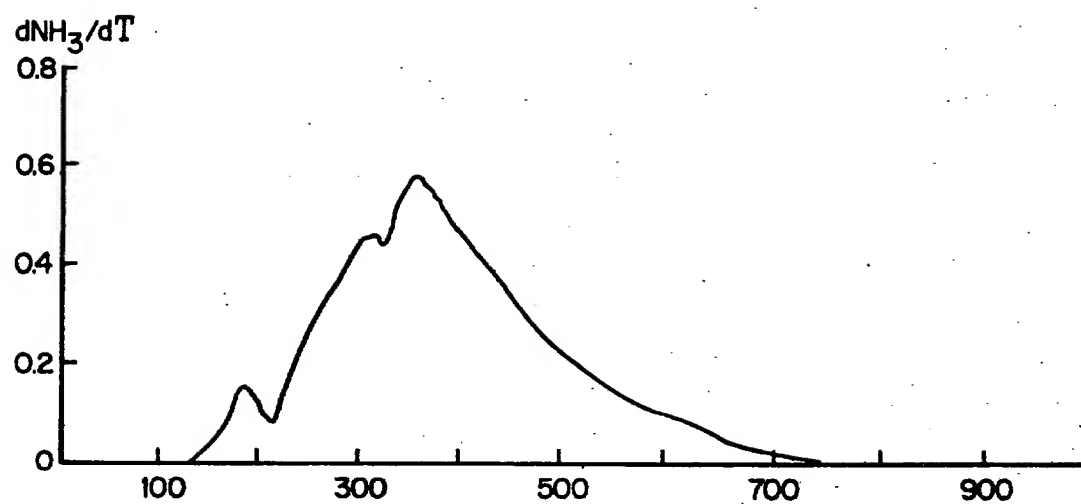


FIG. 6